

На правах рукописи

Нго Куок Кхань



**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ**

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург - 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Сырков Андрей Гордианович

Официальные оппоненты:

Марков Михаил Александрович

доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», научно-производственный комплекс «Материалы энергетических установок», начальник сектора «Жаростойкая керамика»;

Барбин Николай Михайлович

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», г. Курск.

Защита диссертации состоится **26 сентября 2024 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 26 июля 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальной задачей современной науки и химической технологии является разработка более эффективных и экологически приемлемых методов синтеза химических соединений, в том числе на основе технически значимых металлов. Весьма перспективными являются дисперсные поверхностно-модифицированные вещества. Несмотря на значительные достижения в области получения модифицированных материалов, далеко не все методы синтеза позволяют достигать прочной связи между металлом и модифицирующим агентом и усиливать химическую стойкость образующегося вещества. Исследованиями последних лет показано, что путем твердотельного синтеза в необратимых условиях можно добиваться образования химической связи между металлом и модификатором по донорно-акцепторному механизму и получать весьма гидрофобные металлические продукты. По Алесковскому, речь идёт о формировании поверхностных соединений металла с наносимым веществом.

Работа выполнялась в рамках научного гранта фонда содействия инновациям (Договор №16679 ГУ/2021) и в рамках госзадания Минобрнауки РФ по НИР № FSRW-2020-014.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в развитие технологий получения тонкоплёночных высоко- и супергидрофобных покрытий на металлах, способов защиты от коррозии поверхности неблагородных металлов внесли видные отечественные и зарубежные ученые: Бойнович Л.Б., Прокопчук Н.Р., Шилова О.А., Schellenberger F., Zhao Y., Thanasekaran P., Yang Z., и др.

В разработанных подходах довольно часто используют токсичные органические соединения (фтороксисиланы, фторалкилметакриловые производные и др.). Недостаточно отработаны методики подготовки поверхности металла, которые обеспечивают образование прочной химической связи с модификатором и устойчивость системы в целом. Перечисленные особенности затрудняют внедрение полученных неорганических материалов, делают небезопасным их получение, применение и

утилизацию с экологической точки зрения. Для минимизации названных неблагоприятных факторов перспективны предложенные в Санкт-Петербургском горном университете твердотельный гидридный синтез поверхностно-модифицированных металлов и насаивание модификаторов, обладающих электроноакцепторными свойствами, например, кремнийгидридных соединений, на промышленно выпускаемые порошки металлов (Ni, Fe, Cu и др.). В плане совершенствования предложенных методов синтеза для получения селективных сорбентов и для усиления гидрофобности неорганических материалов актуальными остаются следующие вопросы. 1. Возможность отбора наиболее эффективных кремнийгидридных реагентов, исходя из их электроноакцепторных свойств. 2. Сопоставление электроноакцепторных и восстановительных свойств различных отечественных кремнийгидридных реагентов.

Объект исследования – получение поверхностных соединений металла с модифицирующими кремнийгидридными препаратами.

Предмет исследования – синтез высокогидрофобных металлов (M=Ni, Cu, Fe), содержащих в поверхностном слое хемосорбированные карбосилоксановые соединения, в том числе селективных неорганических сорбентов.

Цель работы – разработка и научное обоснование технологических решений для получения высокогидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также использование металлических продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и в материалах для электроники.

Идея работы – для формирования химически устойчивых высокогидрофобных поверхностных соединений металлов использовать органокремнийгидридные реагенты, которые сочетают в себе восстановительную функцию и выраженные электроноакцепторные свойства.

Поставленная цель требует решения **следующих задач**:

1. Анализ структурно-кинетических особенностей получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении

методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС) неорганических соединений (хлоридов и оксидов Ni, Fe, Cu) в различных кремнийгидридных средах, а также сопоставление нуклеофильных и восстановительных свойств применяемых кремнийгидридных реагентов.

2. Сравнение гидрофобных свойств образцов, полученных в условиях ТГС, и синтезированных другими способами; анализ влияния интенсивности химического взаимодействия металл-кремний в поверхностном слое на эти свойства.

3. Изучение состояния металла, нанесенного в условиях ТГС на кремнеземные подложки, методом РФЭ-спектроскопии и водоотталкивающих свойств полученных металлизированных силикагеля (СГ), гидридполисилоксана (ГПС) и пористого стекла (ПС).

4. Апробация и внедрение синтезированных дисперсных поверхностных соединений металлов в качестве селективных неорганических сорбентов для поглощения примесей углеводородов из влажосодержащих газовых смесей; анализ перспектив применения образцов как материала холодных катодов с улучшенными эмиссионными характеристиками.

Научная новизна:

1. Теоретически и экспериментально обоснована целесообразность применения для восстановления оксидного сырья и модифицирования металлического продукта паров метилдихлорсилана.

2. Установлено, что при восстановлении хлоридного сырья (на примере $NiCl_2$) различными кремнийгидридными реагентами на начальном этапе взаимодействия при прочих равных условиях степень восстановления до металла коррелирует с нуклеофильными свойствами восстановителя и, в зависимости от вида газообразного восстановителя, увеличивается в ряду: метилдихлорсилан, метилгидридсилоксан, этилгидридсилоксан, моносилан.

3. Обосновано с применением современных инструментальных методов технологическое решение, позволяющее получать при последовательном восстановлении в условиях ТГС исходного твердофазного сырья кремнийгидридным реагентом и метаном

металлические продукты, содержащие в поверхностном слое хемосорбированные восстановители, с регулируемой удельной поверхностью (2-60 м²/г) продукта и высокой гидрофобностью, которые определяются химическим взаимодействием металл-кремний на поверхности образца.

4. Систематически изучено состояние металла (М) в кремнеземных сорбентах, металлизированных в условиях ТГС в семи различных гидридных средах; установлена закономерность повышения энергии связи электронов характеристического уровня ($M2p_{3/2}$) металла, стабилизированного на силикагеле, в зависимости от вида восстановителя (H_2 , CH_4 , NH_3 , CH_3SiHCl_2 , SiH_4), а также отобраны металлизированные сорбенты, обладающие супергидрофобными свойствами.

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ» по пунктам 4, 8, 9, 12.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Развита представления о влиянии электрофильно-нуклеофильных свойств органокремнийгидридных восстановителей на степень восстановления до металла и механизм формирования поверхностных соединений металлов, обеспечивающих защиту металлической поверхности и гидрофобные свойства последней.

2. Результаты квантово-химических расчетов нуклеофильных свойств моносилана и его различных производных с помощью программы HyperChem могут быть использованы как критерий предварительной оценки химической активности кремнийгидридных восстановителей на начальных этапах взаимодействия с твердым дихлоридом никеля.

3. Получен Акт о внедрении от 28.12.2023 результатов диссертационной работы в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (ЕГГГ). В ЕГГГ и на предприятиях-партнерах проведены соответствующие испытания синтезированных образцов; используются разработанные методики синтеза, программа моделирования режимов получения органофильных присадок (свидетельство о гос. регистрации программы № 2022662795) и рекомендации по синтезу и использованию нанесенных

металлических сорбентов для селективного поглощения углеводородных примесей в воздушной атмосфере предприятий.

4. Нанесение планарных слоев металла в условиях ТГС в каналы пористого стекла позволяет обеспечить проводимость этого стекла и улучшить эмиссионные характеристики системы металл-стекло, что перспективно для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах.

Методология и методы исследования. Получение поверхностно-модифицированных металлов осуществляли в проточном вертикальном реакторе с сеткой для исходного твердого сырья при нагревании в области термостабильности используемых гидридов-восстановителей. Метан и газ-носитель (Ar) проходили многоступенчатую осушку с заключительным этапом пропускания газов через низкотемпературную (-160°C) цеолитовую ловушку, а также очистку от микропримесей кислорода на активированной меди, нанесенной на силикагель.

Определение энергии связи ($E_{\text{св.}}$) электронов характеристического уровня металла ($\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ или $\text{Fe}2p_{3/2}$) и соотношения атомов различных химических элементов в поверхностном слое образцов осуществляли методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ-) спектроскопии. Степень восстановления до металла контролировали химическим анализом и по изменению магнитного потока Φ в реакторе *in situ* (для Ni-образцов) с помощью микровеберметра Ф5050. Для анализа состава и структуры образцов использовали методы рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазовый анализ, ИК- и EDX-спектроскопии, электронную микроскопию. Измерение влагопоглощения поверхностно-модифицированных металлических продуктов проводили гравиметрически эксикаторным методом при температуре $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Параллельно факт адсорбции паров воды контролировали методом РФЭ-спектроскопии по наличию пика $\text{O}1s$ с энергией связи $532,5 \pm 0,1$ (эВ) и увеличению интенсивности этого пика по мере увеличения времени взаимодействия образцов с водой. Обработку опытных данных осуществляли с помощью программных продуктов MathCad и Origin 6.0.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Технологическое решение, которое заключается в обработке исходного твердофазного сырья (оксидов Fe (II), Ni (II) или Cu (II)) парами метилдихлорсилана при 340°C, а затем в токе метана при 600°C, приводит к образованию дисперсного металлического продукта с химически закрепленными на поверхности метил- и карбосилоксановыми структурами, которые обеспечивают высокие гидрофобные свойства получаемого продукта (величина сорбции воды в насыщенных парах на уровне 0,002÷0,020 (%) от массы продукта).

2. Получение планарных структур металлов (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на разных кремнезёмных подложках (силикагель, гидридполисилоксан, пористое стекло) в различных гидридных средах (CH₄, H₂, NH₃, CH₃SiHCl₂, SiH₄, органогидридсилоксаны) позволяет тонко регулировать процессы стабилизации металла на подложке, высокие гидрофобные свойства (сорбция H₂O в диапазоне 0,01-0,03 ммоль/м²), что использовано для синтеза селективных сорбентов и перспективно для создания термо- и химически стойкого материала для холодных катодов.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена значительным объемом наблюдений, использованием современных методов исследования, соответствующих поставленной цели и задачам работы. В диссертации представлены научные выводы, результаты и практические рекомендации, подтвержденные фактическими данными, представленными в таблицах и рисунках, надежность которых дополнительно подтверждена независимыми испытаниями на производстве при внедрении результатов работы.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на 4 международных и всероссийских научных конференциях в 2020-2024 гг: Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (24-25 ноября 2021 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Всероссийской научно-образовательный семинар «Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых» (8

апреля 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (23-24 ноября 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Международная научно-техническая конференция «Неделя науки-2024. Творчество молодежи – будущему России». Технологии и инновации, (22-24 апреля 2024 года, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург). Результаты работы внедрены в Евразийской горно-геологической группе (г. Минск) с экономическим эффектом (Акт о внедрении от 28.12.2023).

Личный вклад автора заключается в участии при постановке цели и задач научного исследования; в анализе зарубежной и отечественной научной литературы, посвященной методам получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлических материалов; проведении экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для синтеза металлических продуктов; в разработке программы для моделирования процессов модификации поверхностей металлических материалов с целью улучшения их потребительских характеристик; участии в написании научных статей по теме диссертации.

Публикации по работе. Результаты исследования из диссертации были опубликованы в 4 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (№2022662775).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из Введения, 4 глав, Заключения, списка цитируемой литературы (130 наименований). Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 11 таблиц, 4 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы и даны положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по наиболее существенным способам получения поверхностно-модифицированных металлов. Приведены основные понятия и определения в области технологий синтеза. Сделан анализ преимуществ и недостатков методов. Сформулированы задачи исследования и намечены пути их решения.

Во второй главе описаны методики экспериментов. Определены объекты исследования, технологическая схема процесса синтеза образцов, исходные материалы, реактивы и тип лабораторной установки. Выбраны методики анализа структуры и состава на всех стадиях синтеза полученных образцов, а также методики определения влагопоглощения и жаростойкости металлических продуктов.

В третьей главе определены энергии активации и степень восстановления до металла дихлорида никеля при обработке парами кремнийгидридных реагентов. Сопоставлены восстановительные и нуклеофильные свойства электроноакцепторных модификаторов, используемых в условиях ТГС. Проанализированы химический состав твердых продуктов взаимодействия соединений металлов с метилдихлорсиланом, а также структурно – химические характеристики металлических продуктов ТГС. Приведены оценка сорбции воды при $p/p_s \rightarrow 1$ (20°C) и сравнения количества адсорбированной воды полученных образцов и других супергидрофобных адсорбентов. Обсуждены вопросы материального баланса при получении дисперсных металлических продуктов в малотоннажных производствах.

В четвертой главе рассмотрено, как получены планарные металлы (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на кремнеземных подложках на основе силикагеля, гидридполисилоксана и пористого стекла. Измерены энергии связи электронов в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на

различных подложках. Проанализированы эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства синтезированных образцов. Приведен сравнительный анализ поглощения паров воды при 20°C за 168 ч образцами, полученным методом ТГС и путем адсорбционного модифицирования (Ni/ЭГС и Cu/A/ЭГС) в парах ЭГС и алкамона (А), где ЭГС-этилгидридсилоксан. Рассмотрены результаты внедрения разработок по диссертации в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» и на предприятиях - партнерах

В заключении даны выводы по результатам диссертации.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Технологическое решение, которое заключается в обработке исходного твердофазного сырья (оксидов Fe (II), Ni (II) или Cu (II)) парами метилдихлорсилана при 340°C, а затем в токе метана при 600 °C, приводит к образованию дисперсного металлического продукта с химически закрепленными на поверхности метил- и карбосилоксановыми структурами, которые обеспечивают высокие гидрофобные свойства получаемого продукта (величина сорбции воды в насыщенных парах на уровне 0,002÷0,020 (%) от массы продукта).

Метод твердотельного гидридного синтеза (ТГС) представляет собой восстановление в открытой проточной системе твердых соединений металлов (хлоридов и оксидов) до металла летучими термостойкими элементводородами (CH₄, NH₃, SiH₄, CH₃SiHCl₂ и др.). Рассмотрены кинетические особенности реакции восстановления NiCl₂ до металла в среде различных кремнийгидридных реагентов (рисунок 1), протекающие в аналогичных условиях (при одинаковых температуре, расходе газового потока, а также дисперсности исходного твердого NiCl₂). При восстановлении кремнийгидридными реагентами, когда электроны переходят от них к металлу, интенсивность последнего процесса могут отражать нуклеофильные свойства восстановителя. Нуклеофильные свойства оценивали по энергиям нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) с помощью компьютерной программы NuregChem, а реальные восстановительные свойства

определяли экспериментально по степени восстановления (α). Из данных в таблице 1 следует, что энергия НВМО (она для нуклеофилов положительна) возрастает по мере повышения степени восстановления до металла последовательно от метилдихлорсилана к моносилану. Это означает, что по энергии НВМО можно предварительно, до опыта, оценивать химическую активность восстановителя со связью Si-H в структуре молекулы на начальном этапе взаимодействия с NiCl_2 (тв.).

Таблица 1 – Сопоставление восстановительных и нуклеофильных свойств газообразных кремнийгидридных реагентов, используемых в условиях ТГС

Вид реагента	SiH_4	ЭГС	МГС*	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
Степень восстановления никеля при $\tau = 30$ мин	0,65	0,51	0,39	0,26
Энергия НВМО, эВ	2,79	2,37	2,29	0,65

*МГС – метилгидридсилоксан

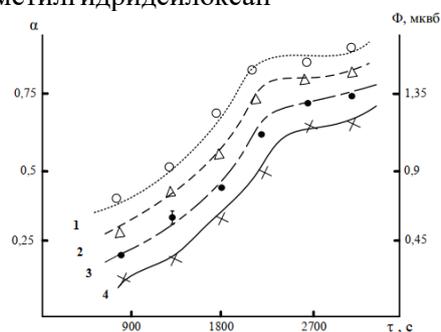


Рисунок 1 – Зависимость степени восстановления до металла (α) и магнитного потока Φ от времени взаимодействия ($340 \pm 5^\circ\text{C}$) NiCl_2 с 1 – моносиланом, 2 – парами ЭГС, 3 – парами МГС, 4 – метилдихлорсилана ($V_{\text{газа}} = 0,5$ л/мин)

Процесс полного восстановления NiCl_2 до металла ($\alpha = 0,99 \pm 0,01$) при температуре 340°C занимает в среднем 5-6 часов. В области термостабильности связи Si-H в молекуле метилдихлорсилана (а это условие ТГС), что отвечает диапазону температур $320-340$ ($^\circ\text{C}$), рассчитанная кажущаяся энергия активации процесса восстановления составляет 240 ± 10 (кДж/моль).

При проведении восстановления оксидного сырья в кремнийгидридных средах по данным рентгенофазового анализа установлено, что SiH_4 как восстановитель проигрывает метилдихлорсилану $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (рисунок 2). Причина в том, что образование побочных продуктов на поверхности твердой фазы, в том числе оксигирида кремния и оксида кремния, замедляет восстановление оксида металла моносиланом SiH_4 (Цветные металлы, №8, С.65, 2023). Это следует из соответствующих рентгеновских дифрактограмм на кривых 2 и 4, изображенных на рисунке 2, где после длительного восстановления присутствуют пики от оксидной фазы. Моносилан не может полностью восстановить исходные оксиды никеля и меди. Однако в тех же восстановительных условиях, в присутствии $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, восстановление происходит практически полностью. На кривых 1 и 3 пики от оксидной фазы металла не обнаруживаются, но наличествует полный набор характеристических пиков от металлической фазы.

Из данных таблицы 2 и рисунка 3 видно, что в образцах наблюдается накопление хлора, а также элементов Si, C и содержания групп Si-C, которые унаследованы из структуры восстановителя метилдихлорсилана. В ИК-спектре обнаружено, появление пиков 1125 и 1030 см^{-1} (рисунок 3), характерных для связи Si-O органосилоксанов. Группа Si-C в металлическом продукте идентифицируется по пикам 1270 и 775 см^{-1} . Таким образом, на этой стадии процесса ТГС вместе с восстановлением меди до металлического состояния происходит также хемосорбция на поверхности металла кремнийорганического реагента.

Исходя из рентгеновских дифрактограмм, полученных образцов (рисунок 4), видно, что двухэтапный процесс восстановления последовательно в метилдихлорсилане и в среде метана с повышением температуры до 600°C приводит к образованию металлической фазы для каждого металла (Ni, Fe, Cu). Отсутствие пика в диапазоне $2200\text{-}2350 \text{ см}^{-1}$, отвечающего связям Si-H, указывает на их разрушение (рисунок 5) в среде CH_4 . Пики при 1270 и 775 см^{-1} остаются неизменными, что свидетельствует о сохранении связей Si-C на поверхности металлического меди. Появление широкого пика в области 1090 см^{-1} , характерного для органосилоксанов с фрагментами

–O–Si–C–, указывает на наличие метил - и карбосилоксановых структур в составе защитной нанопленки на металле после химико-термической обработки в метане (600°C).

По данным измерения РФЭ-спектров полученных образцов, в поверхностном слое металла реализуется гетероатомное химическое взаимодействие металл-кремний со смещением электронной плотности на вакантные 2p-орбитали кремния по схеме M→Si, которое, судя по химическому сдвигу, усиливается в ряду Ni, Cu, Fe (Ремзова Е.В., Назарова Е.А., Ячменова Л.А. и др.).

Исследовали влагопоглощения полученных образцов и синтезированного Слияковой и Неймарком супергидрофобного кремнийорганического адсорбента. Рассчитанные величины сорбции воды при $p/p_s \rightarrow 1$ (20°C) и числа монослоев адсорбированной воды из таблицы 3 показывают, что при синтезе в условиях ТГС получаются поверхностно-модифицированные металлические сорбенты с очень сильными водоотталкивающими свойствами.

2. Получение планарных структур металлов (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на разных кремнеземных подложках (силикагель, гидридполисилоксан, пористое стекло) в различных гидридных средах (CH₄, H₂, NH₃, CH₃SiHCl₂, SiH₄, органогидридсилоксаны) позволяет тонко регулировать процессы стабилизации металла на подложке, высокие гидрофобные свойства (сорбция H₂O в диапазоне 0,01-0,03 ммоль/м²), что использовано для синтеза селективных сорбентов и перспективно для создания термо- и химически стойкого материала для холодных катодов.

Второе защищаемое положение посвящено состоянию и свойствам металла, сформированного в условиях ТГС на кремнеземных подложках. В качестве исходных кремнеземных подложек были применены силикагель (СГ) с поверхностными группами OH, гидридполисилоксан (ГПС) с поверхностными группами Si-H, а также пористое стекло (ПС) в сравнительных исследованиях. На названные подложки с поверхностью, стандартизированной в инертной среде аргона при нагревании (не менее 200°C), хемосорбировали из газовой фазы хлориды Ni (II), Fe (III) и Cu (II) по методикам молекулярного наслаивания (Алесковский В.Б.

и др.). Далее нанесенные хлориды восстанавливали в условиях ТГС в различных гидридных средах для получения планарных структур соответствующих металлов на подложке.

Энергия связи характеристического уровня металла $M2p_{3/2}$ ($M = Ni, Cu, Fe$) в твердых продуктах восстановления на различных подложках ниже, чем у исходных хлоридов и у хемосорбированных хлоридов (таблица 4), что отражает объективные процессы металлизации кремнеземной поверхности. При восстановлении во всех гидридных средах, кроме CH_3SiHCl_2 , РФЭ-спектры образцов показывают (таблица 4) отсутствие пика $Cl2p$ (около 200 эВ), что свидетельствует о практически полном удалении хлора в условиях ТГС. Образцы 5, 6, 7, 8, 11, 12 металлизированного силикагеля, а также образец 15 металлизированного ГПС проявили ферромагнитные свойства. На одной и той же подложке (СГ) энергия связи $M2p_{3/2}$ увеличивается, в зависимости от вида восстановителя, в следующем ряду: $CH_4 \approx H_2 \leq NH_3 < CH_3SiHCl_2 \approx SiH_4$.

Причина связана с переносом электронов от металла к кремнию восстановителя ($M \rightarrow Si$), что приводит к образованию более стабилизированного структурного состояния нанесенного металла и материала (металл-подложка) в целом при восстановлении в среде SiH_4 и CH_3SiHCl_2 (CIS Iron and Steel Review, №1, P.19, 2021). Электронно-микроскопические снимки не позволили выявить заметные признаки кристаллизации нанесенной металлической меди на поверхности использованных рентгеноаморфных подложек (рисунок 6).

О сверхтонкой металлизации пористого стекла в условиях ТГС, приводящей к формированию планарного слоя меди на ПС свидетельствуют данные таблицы 5 по удельной поверхности образцов, измеренной методом БЭТ. Образцы I-III, полученные в условиях ТГС, имеют близкие удельные поверхности, практически совпадающие с поверхностью исходного пористого стекла ($80 \text{ м}^2/\text{г}$). Образцы IV и V, полученные другими исследователями через стадию пропитки солью меди из раствора, содержат более грубодисперсный металл (см. также рисунок 7), что снижает поверхность материала типа $Cu/ПС$ (удельная поверхность равна $75 \text{ м}^2/\text{г}$ и $70 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно). Система металл-кремнеземная подложка

перспективна для применения во многих научно-технических областях, в том числе как сорбенты и катализаторы. По сравнению с известными типами, например, кремнийорганическими адсорбентами, они демонстрируют лучшую механическую прочность за счет наличия металлического слоя на поверхности сорбента.

Образцы II и III обладают хорошими эмиссионными характеристиками (ток эмиссии на 40 % выше, чем у сравнительных образцов IV и V в таблице 5). Причина в том, что образование гидрофобного слоя на поверхности материала приводит к уменьшению тока утечки и, по представлениям В.Л. Гинзбурга, к повышению проводимости в системе металл – непроводящая подложка. Измерение поглощения паров воды образцов, полученных методом ТГС и путем адсорбционного модифицирования (Ni/ЭГС и Cu/A/ЭГС) в парах ЭГС и алкамона (А) показывает, что самыми сильными водоотталкивающими свойствами обладает металлизированный силикагель Ni/СГ (ТГС) с минимальным удельным поглощением паров воды – 0,015 ммоль/м² (таблица 6). При тех же условиях испытаний они поглощают в десять раз меньше паров воды, чем образец Cu/A/ЭГС. Поэтому нанесенные металлические продукты ТГС, благодаря прочным химическим связям металла с защитной кремнийорганической пленкой и в самой пленке демонстрируют высокую стойкость и водоотталкивающие свойства при длительном взаимодействии с парами H₂O.

Синтезированные поверхностно-модифицированные металлические продукты ТГС обладают не только высокогидрофобной поверхностью, но и сильными органотфильными свойствами. Через стеклянную колонку с сеткой для испытуемого вещества поочередно помещали дисперсные образцы из таблицы 6 и в течении 10 ч пропускали аргон (V=200 мл/мин), содержащий 50 ммоль/м³ влаги, 50 ммоль/м³ гексана и 1 ммоль/м³ кислорода. Высота насыпного слоя во всех опытах составляла 1,5 см. О количестве сорбированного образцами гексана судили хроматографически по убыли концентрации гексана в газовом потоке. Величина сорбции гексана на нанесенных на силикагель металлах в условиях ТГС составила: Cu/СГ (ТГС) 1,01 ммоль/м²; Ni/СГ (ТГС) 2,52 ммоль/м². На образцах, восстановленных из

обычных «объемных» хлоридов металла в условиях ТГС: для $(\text{CuCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{CH}_4)$ 1,11 ммоль/м², для $(\text{NiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{CH}_4)$ 1,52 ммоль/м². Таким образом, образцы демонстрируют возможность селективной сорбции углеводорода из влагосодержащих газовых смесей, поскольку избирательно поглощают в 50-100 раз больше гексана, чем воды. Это использовано при внедрении результатов работы в Евразийской горно-геологической группе (ЕГГГ) и других предприятиях минерально-сырьевого комплекса-партнерах ЕГГГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлено научное обоснование технологических решений для создания высокогидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также изучено применение металлических продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и материалов для электроники. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. В процессе разработки технологического решения проанализированы структурно-кинетические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении методом ТГС неорганических соединений (хлоридов и оксидов металла) в средах метилдихлорсилана (МДХС), метилгидридсилоксана, этилгидридсилоксана и в моносилане. Впервые сопоставлены нуклеофильные свойства и восстановительные свойства использованных кремнийгидридных реагентов. Показано, что при восстановлении NiCl_2 в условиях ТГС лучшему восстановителю соответствуют наибольшие нуклеофильные свойства. Для более эффективного восстановления оксидного сырья целесообразно применять метилдихлорсилан (МДХС) вместо моносилана. Обработка соединений металла в парах МДХС позволяет достигать более глубокого восстановления и регулировать удельную поверхность металлического продукта в диапазоне 40-120 м²/г.

2. Анализ химического состава, РФЭ- и ИК-спектров металлического продукта, восстановленного из оксидов в парах $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, показывает, что в образцах не только содержится хлор, но

Si-C-группы, наследуемые из структуры восстановителя (МДХС). Для разрушения связей Si-H, Si-Cl на поверхности металла и формирования достаточно инертной и высокогидрофобной защитной нанопленки, химически связанной с металлом, используется CH_4 (при температуре около 600°C). В состав защитной нанопленки на металле после химико-термической обработки входят метил – и карбосилоксановые структуры, хемосорбированные на металле.

3. Установлено, что увеличение энергии связи электронов уровне $M2p_{3/2}$ металлов на силикагеле, нанесенных с использованием твердотельного гидридного синтеза, по данным РФЭ- спектроскопии, происходит, в зависимости от вида гидридного восстановителя, в последовательности H_2 , CH_4 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, SiH_4 , что позволяет регулировать процессы стабилизации планарных структур металла на кремнеземной подложке. Достигнутые величины сорбции паров воды для синтезированных образцов имеют низкие значения на уровне $0,01-0,03$ ммоль/ м^2 и не уступают соответствующим характеристикам известных супергидрофобных кремнийорганических адсорбентов.

4. Высокие гидрофобные свойства полученных дисперсных поверхностно-модифицированных металлов, включая нанесенные на подложки, позволяют использовать их как селективные сорбенты для поглощения углеводородных примесей из влагосодержащих газовых сред, достигая высокого поглощения, в частности по гексану не менее 2 ммоль на м^2 сорбента. Разработки внедрены с экономическим эффектом в ООО «Евразийская горно-геологическая группа».

Результаты диссертационной работы представляют интерес для развития технологий неорганического синтеза органофильных металлических присадок для смазок и защитных покрытий, а также для получения селективных сорбентов для поглощения углеводородных примесей из влагосодержащей атмосферы предприятий. Нанесение планарных слоев металла в условиях ТГС в каналы пористого стекла позволяет обеспечить проводимость этого стекла и улучшить эмиссионные характеристики системы металл-стекло, что перспективно для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах. Выполненную диссертационную работу можно продолжить еще в одной актуальной области по разработке инновационных гетерогенных металлических

катализаторов (например, синтеза аммиака), в том числе, нанесенных на водородно-кременеземистый адсорбент гидридполисилоксан.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Сырков, А.Г. Формирование гидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом с применением кремнийгидридных реагентов / А.Г. Сырков, **К.К. Нго**, В.В. Тарабан, В.В. Томаев // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2024. – № 68 (94). – С. 33-39. DOI: 10.36807/1998-9849-2024-68-94-33-39.

2. Syrkov, A.G. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds / A.G. Syrkov, V.R. Kabirov, A.P. Pomogaibin, **Q.K. Ngo** // Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy. – 2021. – V. 23 (2). – P. 282-290. DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3478.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Кущенко, А.Н. Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных металлов, содержащих поверхностные соединения с электроноакцепторными модификаторами / А.Н. Кущенко, А.Г. Сырков, **К.К. Нго** // Tsvetnye Metally. – 2023. – № 8. – С. 62-72. DOI: 10.17580/tsm.2023.08.11.

4. Фам, К.Т. Получение и применение наноксида цинка для антибактериальных покрытий / К.Т. Фам, А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, **К.К. Нго** // Tsvetnye Metally. – 2023. – V. 9. – P. 51-56. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.06.

Авторские свидетельства, патенты:

5. Свидетельство №2022662775. Программа моделирования режимов модифицирования присадок для достижения высоких потребительских свойств / **К.К. Нго**, А.Г. Сырков; правообладатель СПб горный университет (RU). Заявл. 04.07.22; опубл. 07.07.2022, Бюл. № 7.

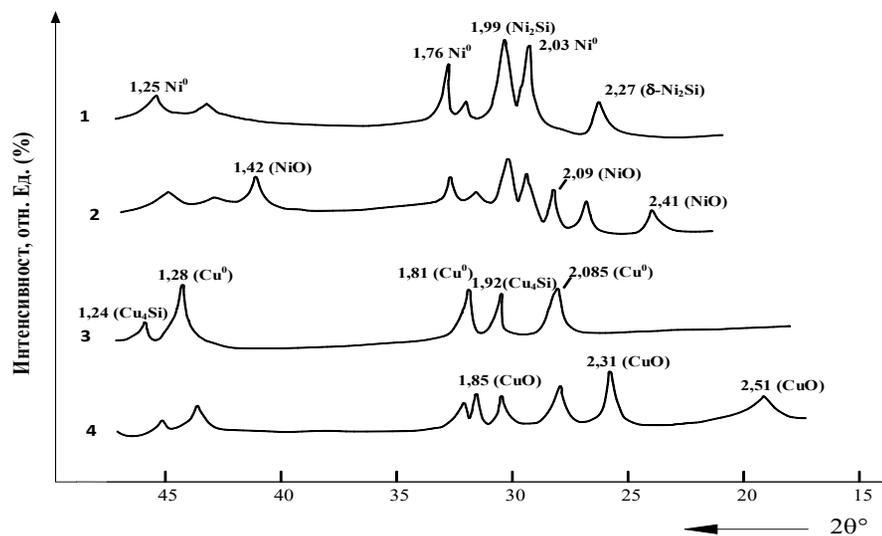


Рисунок 2 – Рентгеновские диффрактограммы твердых продуктов восстановления (340°C, 4 ч) из: 1 – NiO в CH₃SiHCl₂, 2 – NiO в SiH₄, 3 – CuO в CH₃SiHCl₂, 4 – CuO в SiH₄

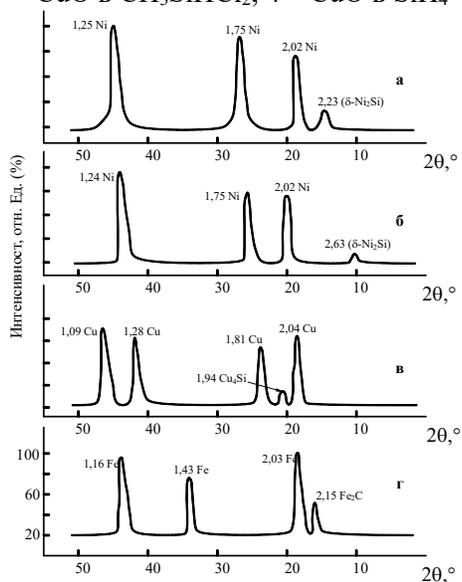


Рисунок 4 – Рентгеновские диффрактограммы металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в CH₃SiHCl₂ (340°C) и CH₄ (600°C)

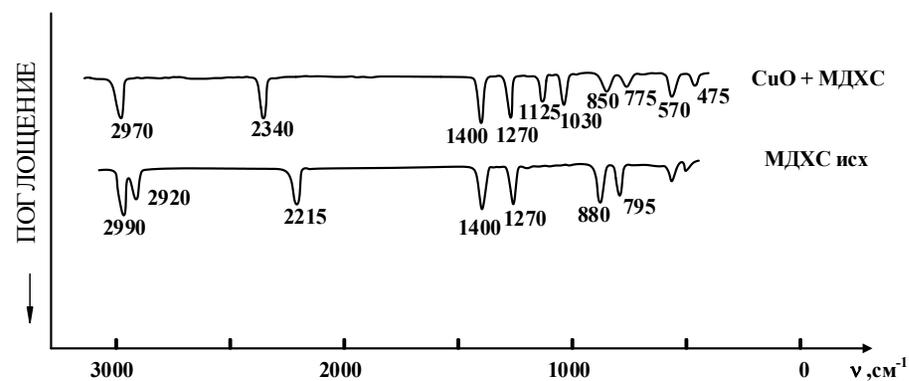


Рисунок 3 – ИК-спектры металлического продукта, восстановленного из CuO в парах МДХС (CuO+МДХС), и исходного восстановителя (МДХС_{исх.})

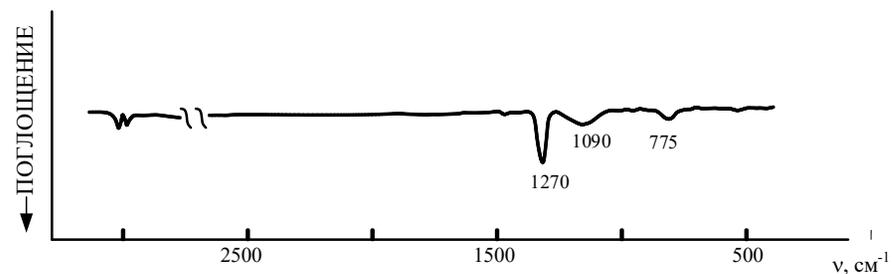


Рисунок 5 – ИК-спектр металлического продукта ТГС, полученного последовательным восстановлением CuO в парах МДХС (340°C) и в CH₄ (600°C)

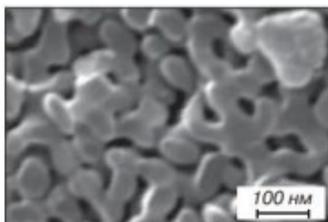


Рисунок 6 – Снимок металлизированной поверхности пористого стекла, полученной последовательным восстановлением в парах ЭГС и в метане хлорида меди (II), хемосорбированного на стекле

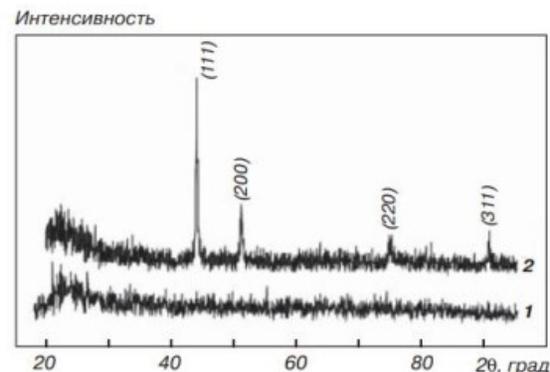


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы: 1 – образца 24, сформированного в условиях ТГС с использованием хемосорбции хлорида Cu (II) на ПС из газовой фазы; 2 – образца 21, полученного пропиткой ПС раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующим термолизом и восстановлением в водороде

Таблица 2 – Химический состав твердых продуктов взаимодействия (340°C) соединений металлов с метилдихлорсиланом (МДХС)

Образец	Содержание, масс. %							
	M		Si		C	Cl		Si-C
	хим. ан.	РФЛА	хим.ан.	РФЛА	хим.ан.	хим.ан.	РФЛА	РФЛА
NiO + МДХС	91,0 $\pm 0,3$	-	2,4 $\pm 0,2$	-	1,4 $\pm 0,2$	5,3 $\pm 0,5$	-	3,4
NiCl ₂ + МДХС	92,0 $\pm 0,5$	92,4	2,7 $\pm 0,2$	2,4	1,3 $\pm 0,1$	3,7 $\pm 0,1$	3,4	3,9
CuO + МДХС	83,4 $\pm 0,5$	83,0	2,6 $\pm 0,3$	-	1,0 $\pm 0,3$	12,4 $\pm 0,6$	13,2	3,6
FeO + МДХС	81,7 $\pm 0,2$	-	1,2 $\pm 0,4$	-	1,0 $\pm 0,2$	15,4 $\pm 0,3$	-	1,7

хим. ан.–химический анализ; РФЛА–рентгенофлуоресцентный анализ

Таблица 3 – Величина поглощения влаги металлическими образцами в насыщенных парах воды

Образец, способ получения	Сорбция H ₂ O при p/p _s →1 (20°C), мас. %	Расчетное число монослоев адсорбированной воды
CuO+CH ₃ SiCl ₂ +CH ₄	0,02	0,20
NiO+CH ₃ SiCl ₂ +CH ₄	0,03	0,10
FeO+CH ₃ SiCl ₂ +CH ₄	0,002	0,08
Полиметилсилоксан (гидрофобный адсорбент)	0,12	0,10

Таблица 4 – Энергии связи электронов (РФЭС) в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на различных подложках

№ п/п	Образец, способ получения	M2p _{3/2} , эВ	Cl2p, эВ	Особенность образца
1.	NiCl ₂	857,4	199,7	
2.	СГ+NiCl ₂	857,4	200,5	
3.	Ni/СГ (SiH ₄)	856,8	–	
4.	Ni/СГ (NH ₃)	856,1	–	
5.	Ni/СГ (CH ₄)	855,6	–	Ферромагнитен
6.	Ni/СГ (CH ₃ SiHCl ₂)	856,7	199,8	Ферромагнитен
7.	Ni/СГ (H ₂)	855,6	–	Ферромагнитен
8.	FeCl ₃	712,4	199,8	
9.	СГ + FeCl ₃	712,8	199,2	
10.	Fe/СГ (SiH ₄)	712,0	–	
11.	Fe/СГ (NH ₃)	711,5	–	Ферромагнитен
12.	Fe/СГ (CH ₄)	711,3	–	Ферромагнитен
13.	Fe/СГ (CH ₃ SiHCl ₂)	711,8	200,0	
14.	ГПС + FeCl ₃	711,9	199,9	
15.	Fe/ГПС (SiH ₄)	708,3	–	Ферромагнитен
16.	CuCl ₂	934,6	199,6	
17.	СГ + CuCl ₂	934,6	199,5	
18.	Cu/СГ (CH ₃ SiHCl ₂)	934,1	199,7	
19.	Cu/СГ (NH ₃ или CH ₄)	933,9	–	
20.				
21.	Cu/ПС (H ₂)	934,0	–	
22.	Cu/ПС (CH ₃ SiHCl ₂ + CH ₄)	934,0	–	
23.	Cu/ПС (МГС + CH ₄)	933,9	–	
24.	Cu/ПС (ЭГС + CH ₄)	934,0	–	

Таблица 5 – Эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства образцов

№	Образец, способ получения	Пороговое значение, Е, В/мкм	Ток эмиссии, мА/см ² (Е=3 В/мкм)	S _{уд.} , м ² /г	Влагопоглощение, ммоль/м ²
I.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м ²), ТГС в CH ₄	1,4	0,071	81	0,021
II.	Медь/ПС (39 мкмоль Cu/м ²), ТГС в CH ₃ SiHCl ₂ и CH ₄	1,4	0,072	80	0,022
III.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м ²), ТГС в ЭГС и CH ₄	1,3	0,074	81	0,019
IV.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м ²), нанесение Cu(II) из раствора, восстановление в H ₂	1,6	0,052	75	0,030
V.	Медь/ПС (43 ммоль Cu/м ²)	1,9	0,013	70	0,041

Таблица 6 – Поглощение паров воды при р_{H2O}/p_s = 0,98±0,02 (20°C)

Образец, способ синтеза	Cu/СГ (ТГС)	CuCl ₂ + CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	Ni/СГ(ТГС)	NiCl ₂ + CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	Ni/ЭГС	Cu/A/ЭГС
Поглощение паров воды, ммоль/м ²	0,021	0,022	0,015	0,031	2,21	1,01